

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-006808

(43)Date of publication of application : 12.01.1988

(51)Int.Cl. H01F 1/08
C22C 38/00

(21)Application number : 61-149979 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1986 (72)Inventor : OHASHI TAKESHI
TAWARA YOSHIO

(54) RARE EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the coercive force of rare earth permanent magnet without increasing an expensive heavy rare earth elements by irregularly distributing elements including heavy rare earth element and aluminum in a base particles made of light rare earth element, B and Fe.

CONSTITUTION: 20W35% by weight of R (where R is at least one or more of light rare earth elements), 0.5W1.5% of B, 0.1W10% of L (where L is at least one of heavy rare earth elements including Y, and at least one or more of Al, Ti, V, Nb, Mo), and the residue of M (where M is Fe or a mixture of Fe and Co) are used to form an anisotropic sintered magnet. In this case, elements L are irregularly distributed in R2M14B base particles. For example, elements L exist irregularly in the vicinity of grain boundary in R1M14B base particles and an R-rich state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特許公報(B2)

平5-31807

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成5年(1993)5月13日

H 01 F 1/08
C 22 C 38/00
H 01 F 1/0533 0 3 B
D7371-5E
7325-4K

7371-5E H 01 F 1/04

H

発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 希土類永久磁石

⑯特 願 昭61-149979

⑰公 開 昭63-6808

⑱出 願 昭61(1986)6月26日

⑲昭63(1988)1月12日

⑳発 明 者 大 橋 健 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社
磁性材料研究所内㉑発 明 者 俵 好 夫 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社
磁性材料研究所内

㉒出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉓代 理 人 弁理士 山本 亮一

審 査 官 平 塚 義 三

㉔参 考 文 献 特開 昭62-74054(JP, A)

1

㉕特許請求の範囲

1 重量百分比で20~35%のR(ただし、Rは軽希土類元素の少なくとも1種以上)と、0.5~1.5%のBと、0.1~10%のL(ただし、LはYを含む重希土類元素およびAl、Ti、V、Nb、Moの内の少なくとも1種以上)と、残部M(ただし、MはFeまたはFeとCoとの混合物)よりなる異方性焼結磁石であつて、L元素が $R_2M_{14}B$ 母相粒内の粒界近傍に偏在していることを特徴とする希土類永久磁石。

2 L元素が $R_2M_{14}B$ 母相粒内の粒界近傍とRリッチ相とに偏在していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の希土類永久磁石。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種電気、電子機器材料に有用な磁気特性にすぐれた希土類永久磁石に関するものである。

(従来技術とその問題点)

希土類磁石の内、Nd-Fe-B系磁石は高い磁気特性を有し、Sm-Co系磁石と比べて資源的にも有利なため近年大変注目されている(特開昭59-46008号)。しかし、この磁石にはキュリー点

2

Tcが低い($Nd_2Fe_{14}B$ で312°C以下)ため、磁気特性の温度による影響が大きく、高温での使用に制約があつた。とくに、保持力*iHc*の温度上昇による低下が大きく、このままでは使用に適さないため、これに適当な添加物を加えて室温での保持力を高め、昇温によつてその値が低下しても使用に支障を来たさない程度に維持できるように試みがなされ、その添加物としてDy、Tb、Hoなどの重希土類元素、Ti、V、Nb、Moのような遷移金属やAlが使用されている(特開昭59-89401号および同60-32306号)。一方、これらの添加物は保持力を増大させるが、残留磁束密度*Br*は低下させるため、添加量をなるべく少なくするよう添加物の種類の組合せや量を選択する必要があつた。とくに、重希土類元素は保磁力の増大効果が大きいという利点がある反面、鉄と重希土類元素の磁気モーメントが反平行に揃うために残留磁束密度の低下が大きく、また資源量が少ないために非常に高価であることから、出来るだけその使用割合を節減することが望まれていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、高価な重希土類元素の使用量を抑制し、高い磁気特性を有する希土類永久磁石を提供

することを目的とし、重量百分比で20～35%のR（ただし、Rは軽希土類元素の少なくとも1種以上）と、0.5～1.5%のBと、0.1～10%のL（ただし、LはYを含む重希土類元素およびAl、Ti、V、Nb、Moの内の少なくとも1種以上）と、残部M（ただし、MはFeまたはFeとCoとの混合物）よりなる異方性焼結磁石であつて、L元素が $R_2M_{14}B$ 母相粒内の粒界近傍に偏在している希土類永久磁石であることを要旨とするものである。

これを説明すると、Nd系磁石の保持力機構は核発生成長型であり（J. Appl. Phys. 55, 2083; 1984）、また最近の平賀、佐川らによる電顕観察の結果から $Nd_2Fe_{14}B$ 磁石はその結晶粒表面を包んでいる薄くソフトなbcc相に磁壁がピン止めされるため大きな保磁力が得られるものではないかと考案している（Japan J. Appl. Phys. L 30; 1985）。通常、保磁力を増大させる効果を持つ重希土類元素やAl、V、Nbなどの元素は溶解時に他の主元素と一緒に溶解され、2:14:1化合物内に均一に分布する。これらの添加元素は2:14:1化合物の異方性磁場を増加させたり、結晶粒界近傍の形態に影響を与えることにより保磁力を増大させるものと考えられている。本発明者はこのような知見に基づき、保磁力を増大させるためには結晶粒界の近傍のみを制御すれば良い（以下これを粒界制御と称する）ことに着目し、研究を進めた結果本発明に到達したもので、本発明による粒界制御の要点は、得られる磁石の保磁石に影響を与える粒界近傍のみに、保磁力を高める効果を持つ元素が偏在した組織を作ることにある。

このために母相を構成する成分元素と添加元素とを別々に溶解、固化した後、両者を混合粉碎し、常法によりプレスし、焼結することにより達成される。これに用いられる添加元素は、例えばAl粉、Nb粉のような単体元素の粉でも良いし、 Dy_2O_3 粉、 Tb_4O_7 粉のような酸化物の粉であつても良い。

また、例えばDy-Alとか、Tb-Feのような化合物として使用しても良い。これらの添加物は焼結の際 $R_2Fe_{14}B$ 母相に表面より拡散していくが、結晶粒中心部までは拡散せず粒界近傍に偏在した組織を形成する。

本発明による希土類永久磁石は前述したように、重量百分比で20～35%のR元素と、0.5～1.5

%のBと、0.1～10%のL元素と残部M元素とから構成されるが、R元素が20%以下の場合は十分な保磁力が確保できず、35%以上のときは酸化が著しく取扱いが困難になる。Bが0.5%以下のときは高い保磁力が得られず、1.5%以上のときは残留磁束密度の低下が大きいと好ましくない。さらに、Lが0.1%以下のときは保磁力の増大効果がなく、10%以上では残留磁束密度の低下が大きいと、上記割合にすることが必要である。M元素はFeまたはFeとCoとの混合物であり、Coとの使用割合が増加するとキュリー点が上昇するので、可逆温度係数が改善される。

前述のR元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Euの内の少なくとも1種以上の軽希土類元素が用いられ、他方、L元素としてはGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Yの重希土類元素およびAl、Ti、V、Nb、Moの内の少なくとも1種以上の元素が選択使用される。

次に、本発明の具体的態様を実施例により説明する。

実施例 1

それぞれ純度99.9%のNd、Feメタルと、純度99.5%のBとを、 $Nd_{14}Fe_{79}B_7$ の原子配合比となるように秤量し、また別にそれぞれ純度99.9%のDy、Feメタルを $DyFe_2$ となるように秤量した。両者を別々に高周波炉で溶解固化した後、 $Nd_{14}Fe_{79}B_7$ インゴット（母合金）と $DyFe_2$ インゴット（添加合金）とを重量比で98:2の割合で一緒に粗粉碎した後、n-ヘキサンを溶媒としてボールミル中で5時間微粉碎した。得られた平均粒径 $3.5\mu m$ の微粉を1kOeの磁場中で配向させながら、 $1t/cm^2$ の圧力でプレス成形した。この成形体を、真空引き後Arガスで置換した炉中で、 $1050^\circ C$ で1時間焼結し、急冷後 $550^\circ C$ で1時間熱処理した。

比較のため、上記焼結体と同じ組成になるようにNd、Dy、Fe、Bの各メタルを秤量し、高周波炉で溶解した後、同一条件で粉碎、プレス、焼結、熱処理をした。

両焼結体についてEPMA（電子プローブ微小分析機）法によりNdとDyのラインプロファイルを測定したところ第1図および第2図に示す結果が得られた。また、この、磁気特性を測定したところ第1表に示す結果が得られた。

5

第 1 表

磁気特性	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大エネルギー積 MGOe
実施例	12.3	18.0	36.0
比較例	11.9	14.5	33.5

第1図では左端と中央やや右手に白色のNdリッチ相があり、黒色部がNd₂Fe₁₄B母相であつて、Dyは粒界近傍に偏在し、中央部には殆んど存在していない。

これに対し、第2図では中央の白色部がNdリッチ相であり、左右の黒色部がNd₂Fe₁₄B母相であつて、Dyが母相粒内に均一に分布している。

この結果と第1表に示した磁気特性の試験結果とを対照すると、添加元素の母相への分布状態が磁気特性、とくに保磁力の向上と残留磁束密度の保持に影響していることがわかる。

実施例 2

それぞれ純度99.9%のNd、Fe、Coのメタルと、純度99.5%のBメタルと、Nd₁₅(Fe₆₂Co₁₈)₇₈B₇の原子配合比となるように秤量し、高周波炉で一緒に溶解、固化した。このインゴット(母合金)を粗粉碎後、これに、さらにAl微粉0.5%とTb₄O₇微粉(添加金属粉末)3%とを加えて混合し、ジェットミルで微粉碎して平均粒径3μmの微粉とした。これを15kOeの磁場中で配向させながら、1t/cm²の圧力でプレス成形した。この成形体を1070℃で1時間、Arガス中で焼結後急冷し、600℃で2時間熱処理した。

比較のため、Nd、Fe、Co、Bの各メタル、Al微粉、Tb₄O₇微粉を上記焼結体と同一の組成になるように秤量後、まとめて溶解し、同じ方法で焼結体を作成した。両焼結体の磁気特性を測定したところ、第2表に示す結果が得られた。

第 2 表

磁気特性	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大エネルギー積 MGOe
実施例	11.9	24.5	33.9
比較例	11.7	17.0	32.5

実施例 3

実施例1と同じ組成のインゴット(母合金)

6

と、それぞれ純度99.9%のTb、Ho、Feメタルより実施例1と同様にしてTbFe₂とHoFe₂のインゴット(添加合金)を作製した。それぞれの添加合金を、重量比で98(母合金)12(添加合金)の割合で混合し、以後、実施例1と同様に粉碎、プレス成形、焼結熱処理を行つて焼結体を作製し、各焼結体について磁気特性を測定したところ、第3表に示す結果が得られた。これよりTb元素は保磁力の増大に有効である。

第 3 表

添加合金(種類)	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大エネルギー積 MGOe
TbFe ₂	12.3	20.5	36.0
HoFe ₂	12.5	15.1	37.3

実施例 4

実施例2と同じ組成のインゴット(母合金)を作製して粗粉碎した後、これにTi、V、Moの金属(添加金属粉末)を、それぞれ重量比で99(母合金):1(添加金属粉末)の割合で混合し以後、実施例1と同様に粉碎、プレス成形、焼結熱処理を行つて焼結体を作製し、各焼結体の磁気特性を測定したところ、第4表に示す結果が得られた。

第 4 表

添加金属(種類)	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大エネルギー積 MGOe
Ti	12.0	17.2	34.3
V	12.1	18.4	34.9
Mo	12.0	17.5	34.5

実施例 5

それぞれ純度99%のNd、Prメタルと純度99.9%のFeと純度99.5%のBとを、(Nd_{0.5}Pr_{0.5})₁₂Fe₆₁B₇(母合金)の原子配合比になるように秤量し、また別にそれぞれ純度99.9%のDyメタル、純度99.9%のCo、Feメタル、純度99.9%のVメタルとを、Dy₃₅(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{57-x}B₈V_x(x=0、1、2または4;添加合金)の原子配合比になるように秤量した。両者を別々に高周波炉で溶解固化した。母合金は化学量論比に近く初晶のFeの析出が多いので、1000℃で10時間熱処理を行い、初晶のFeを消失させる処理を行つた。

母合金と各添加合金を重量比で94：6の割合で一緒にブラウンミルで粗粉碎した後、Vミキサーで混合した。この粉碎はN₂ガスによるジェットミルで乾式微粉碎して平均粒径が4 μ mの微粉とした。この微粉は15kOeの静磁場中で配向させた後、磁場をかけたまま大気中で1t/cm²の圧力でプレス成形した。この成形体を1080℃の真空中で1時間焼結し、その後Arガスで急冷した。この焼結体をArガス中580℃で2時間熱処理した。

各焼結体の磁気特性を測定したところ、第5表10に示す結果が得られた。これよりV無添加でも良好な磁気特性が得られるが、V添加によりさらに保磁力の改善されることがわかった。

なお、添加合金にFe、CoやBを用いたのは、Vが2-14-1母相粒内に拡散しやすくするため15である。

第 5 表

添加合金 x	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大エネルギー積 MGOe
0	13.8	14.8	45.2
1	13.7	15.3	45.0
2	13.5	16.3	43.7
4	13.1	19.0	41.6

実施例 6

それぞれ純度99%のPr、Ceメタルと純度99.9%のFeと純度99.5%のBとを、(Pr_{0.7}Ce_{0.3})₁₂Fe₈₂B₆(母合金)の原子配合比になるように秤量し、また別にそれぞれ純度99.9%のDyメタル、純度99%のNdメタル、純度99.9%のCoメタル、純度99.9%のTi、Moメタルとを、(Dy_{0.7}Nd_{0.3})₃₀Co₆₀B_{10-x-y}Ti_xMo_y(x=0のときy=4、x=1のときy=3、x=2のときy=2、x=4のときy=0；添加合金)の原子配合比になるように秤量した。両者を別々に高周波炉で溶解固化した。母合金はAr中で1100℃で5時間の溶体化熱処理を行った。

母合金と各添加合金を重量比で90：10の割合で一緒に粗粉碎した後、この粗粉をVミキサーにて混合した。この粗粉はN₂ガスによるジェットミルで微粉碎して平均粒径が4 μ mの微粉とした。この微粉は15kOeの静磁場中で配向させた後、磁場をかけたまま大気中で1t/cm²の圧力でプレス成

形した。この成形体を1060℃の真空中で1時間焼結した後、Arガスで急冷した。その後、この焼結体を550℃でAr中で2時間熱処理した。

この焼結体の磁気特性を測定したところ、第6表に示す結果が得られた。この表からTiとMoのどちらもDyと共に用いることで、さらに高い保磁力を得ることが可能となり、残留磁束密度の低下も少ないことがわかる。

第 6 表

添加合金 x y	残留磁束密度 kG	保磁力 kOe	最大エネルギー積 MGOe
0 4	12.6	18.4	37.3
2 2	12.7	19.2	38.3
4 0	12.6	18.7	37.5

実施例 7

それぞれ純度99%のNdメタルと純度99.9%のFe、Coと純度99.5%のBとを、Nd₁₂(Fe_{0.85}Co_{0.15})₈₂B₆(母合金)の原子配合比になるように秤量し、また別にそれぞれ純度99.9%のTbメタル、Hoメタル、純度99.9%のFeメタルとCoメタル、純度99.5%のBメタルとを、(Ho_{0.5}Tb_{0.5})₄₀(Fe_{0.3}Co_{0.7})₅₀B₁₀(添加合金)の原子配合比になるように秤量した。両者を別々に高周波炉で溶解固化した。また純度99.9%のNbメタル粉末を用意した。母合金はAr中で1100℃で5時間の溶体化熱処理を行った。

母合金と添加合金とNb粉末を重量比で93：7-x：x(x=0.0、0.1、0.2または0.5)の割合で一緒に粗粉碎した後、Vミキサーにて所定の比率に均一混合した。この粗粉をN₂ガスによるジェットミルで微粉碎して平均粒径が4 μ mの微粉とした。この微粉を15kOeの静磁場中で配向させた後、磁場をかけたまま大気中で1t/cm²の圧力でプレス成形した。この成形体を1090℃の真空中で1時間焼結した後、Arガスで急冷した。その後、この焼結体を590℃でAr中で2時間熱処理した。

この焼結体の磁気特性を測定したところ、第7表に示す結果が得られた。この表からNb添加は合金の状態でなくても効果のあことがわかる。

第 7 表

添加 金属 x	残留磁 束密度 kG	保磁 力 kOe	最大エネ ルギー積 MGOe
0.0	13.3	17.0	42.0
0.1	13.2	17.8	40.9
0.2	13.0	18.8	40.1
0.5	12.6	22.0	38.1

(発明の効果)

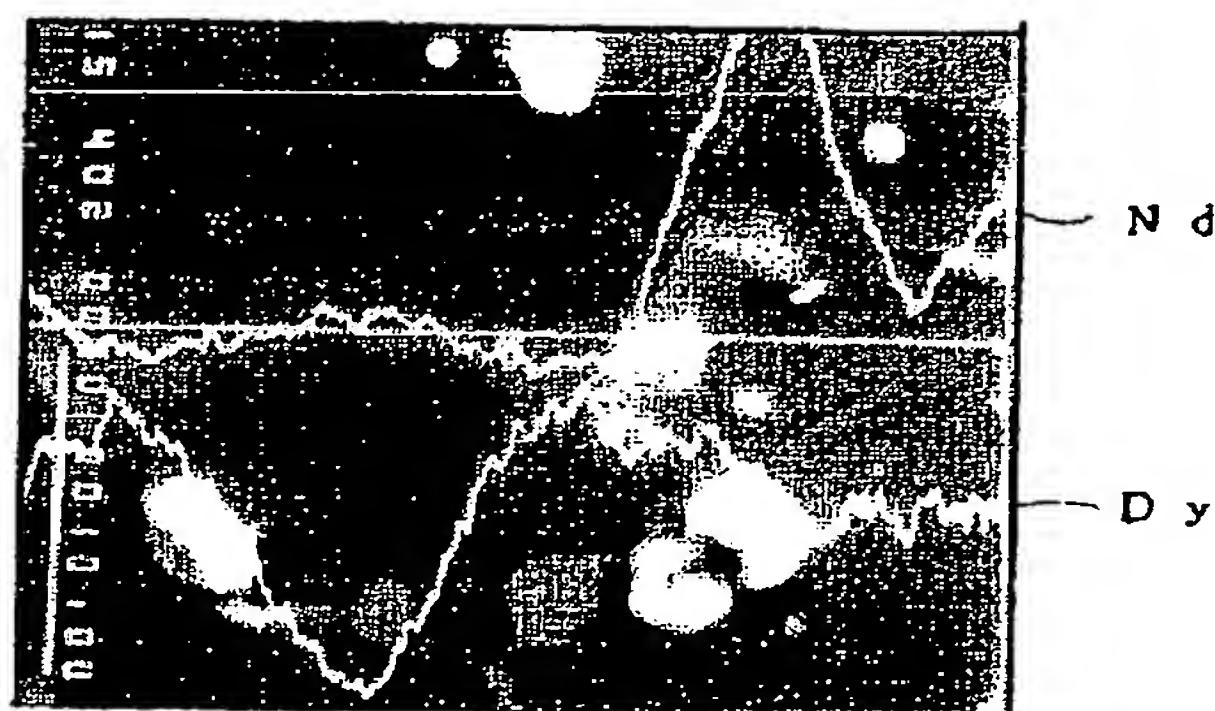
以上の様に本発明による希土類永久磁石は、高価な重希土類元素の添加量の増加によらずに、磁

気特性、とくには保磁力と残留磁束密度の向上を図つたものであるため、各種電気、電子機器材料として広汎な用途の拡大が期待される。

図面の簡単な説明

- 5 第1図および第2図は、それぞれ実施例1に示される本発明および従来の方法により得られた磁石についてEPMA(電子プローブ微小分析機)法による金属組織と、その中央線上でのNdおよびDyのラインプロファイルの測定結果を示す写真10である。

第1図



第2図

